

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT IM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. Januar 2004 (29.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/009568 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 301/12,
C07C 29/10, 31/20, B01D 3/40

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007988

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Juli 2003 (22.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 33 385.8 23. Juli 2002 (23.07.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BASSLER, Peter [DE/DE]; Maria-Mandel-Strasse 18, 68519 Viernheim (DE). GÖBBEL, Hans-Georg [DE/DE]; Im Mosenborn 33, 67169 Kallstadt (DE). TELES, Joaquim, Henrique [PT/DE]; Reiherstrasse 29 a, 67166 Otterstadt (DE). RUDOLF, Peter [DE/DE]; Rautenthalermühle 12, 68526 Ladenburg (DE).

(74) Anwälte: ISENBRUCK, Günter usw.; Isenbruck, Bösl, Hörschler, Wichmann, Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE CONTINUOUS PRODUCTION OF PROPYLENE GLYCOL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG VON PROPYLENGLYKOLEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the continuous production of propylene glycols, characterised in comprising steps (i) to (iii): (i) reaction of propylene with hydrogen peroxide to give propylene oxide with propylene glycols obtained as a by-product, (ii) reaction of the propylene oxide obtained in step (i) with water to give propylene glycols, (iii) isolation of the propylene glycols obtained in steps (i) and (ii).

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Propylenglykolen, dadurch gekennzeichnet, dass es die Stufen (i) bis (iii) umfasst: (i) Umsetzung von Propylen mit Wasserstoffperoxid zu Propylenoxid unter Erhalt von Propylenglykolen als Nebenprodukte, (ii) Umsetzung des in Stufe (i) erhaltenen Propylenoxids mit Wasser zu Propylenglykolen, (iii) Abtrennung der in den Stufen (i) und (ii) erhaltenen Propylenglykole.

WO 2004/009568 A1

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Propylenglykolen

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Propylenglykolen durch Umsetzung von Propylen mit Wasserstoffperoxid zu Propylenoxid unter gleichzeitiger oder nachgeschalteter Glykolbildung unter gemeinsamer Aufarbeitung. Die Abtrennung der Glykole aus dem Produktgemisch erfolgt
10 destillativ, wobei in einer Trennwandkolonne mit zwei Seitenabzügen Propylenglykol und Dipropylenglykol und in einer mit der Trennwandkolonne thermisch gekoppelten Kolonne Tripropylenglykol abgetrennt werden. Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

15 Propylenglykol und Polypropylenglykole sind wichtige Zwischenprodukte beispielsweise zur Herstellung von Polyester- und Epoxidharzen sowie Polyurethanschaumstoffen. Für ihre technische Herstellung ist bisher ein dreistufiges Verfahren bedeutsam.

20 Hierbei wird in einer ersten Stufe Propylenoxid mit einem stöchiometrischen Überschuss an Wasser bei einer Temperatur von 180 bis 220°C und einem Druck zwischen 15 und 25 bar umgesetzt. Für diese Umsetzung werden im Allgemeinen hintereinander geschaltete Rohrreaktoren eingesetzt. Die entstehenden Propylenglykole liegen dann in Form eines Gemisches vor, in dem Propylenglykol, das
25 auch als Monopropylenglykol oder 1,2-Propylenglykol bezeichnet wird, Di- und Tripropylenglykol etwa im Gewichtsverhältnis 100:10:1 enthalten sind. Dieses Gemisch wird in einer zweiten Stufe in eine Entwässerungsapparatur überführt, in der in einer mehrstufigen Verdampfung das überschüssige Wasser abgetrennt und in die Reaktion zurückgeführt wird. Schließlich erfolgt in einer dritten Stufe die
30 Reindestillation der Propylenglykole. Dabei werden gemäß dem Stand der Technik drei in Reihe geschaltete Kolonnen mit jeweils einem Seitenabzug eingesetzt.

In der ersten Kolonne wird aus dem Seitenabzug das Propylenglykol erhalten, wobei der Sumpf in die zweite Kolonne überführt wird, aus deren Seitenabzug das Dipropylenglykol erhalten wird. Das Sumpfgemisch dieser zweiten Kolonne wird in die dritte Kolonne überführt, aus deren Seitenabzug schließlich das Tripropylenglykol erhalten werden kann (Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, Seite 425-432).

Das beschriebene Verfahren erfordert insbesondere im Verfahrensschritt der destillativen Abtrennung der drei genannten Propylenglykole einen hohen apparativen und energetischen Aufwand, da drei Kolonnen verwendet werden. Ferner setzt es die Verwendung reinen Propylenoxids als Ausgangsprodukt voraus.

Es war die Aufgabe gestellt, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung der Propylenglykole bereitzustellen. Insbesondere sollte sich beim erfindungsgemäßen Verfahren als Edukt auch Propylenoxid minderer Reinheit einsetzen sowie die Abtrennung der genannten Propylenglykole mit vermindertem apparativem und energetischem Aufwand durchführen lassen.

Diese Aufgabe konnte mit einem Verfahren gelöst werden, bei dem der Herstellungsprozess für Propylenoxid, bei dem bereits anteilig Propylenglykole als Nebenprodukte gebildet werden, sowie die Umsetzung des Propylenoxids mit Wasser gekoppelt werden. Vorzugsweise wird dabei das Propylenoxid durch Umsetzung von Propylen mit Peroxiden, beispielsweise Wasserstoffperoxid, hergestellt. Die Abtrennung der Propylenglykole erfolgt durch Destillation in einer Trennwandkolonne mit zwei flüssigen Seitenabzügen und einer damit thermisch gekoppelten Kolonne.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Propylenglykolen, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens die Stufen (i) bis (iii) umfasst:

- (i) Umsetzung von Propylen mit Wasserstoffperoxid zu Propylenoxid und Propylenglykolen,

- (ii) Umsetzung des in Stufe (i) erhaltenen Propylenoxids mit Wasser zu Propylenglykolen,
- (iii) Abtrennung der in den Stufen (i) und (ii) erhaltenen Propylenglykole.

5 In einer bevorzugten Ausführung ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe (iii) die Abtrennung destillativ in einer Trennwandkolonne mit zwei Seitenabzügen und einer damit thermisch gekoppelten Kolonne erfolgt, wobei aus dem oberen Seitenabzug der Trennwandkolonne Propylenglykol, aus dem unteren Seitenabzug Dipropylenglykol und aus der damit thermisch
10 gekoppelten Kolonne Tripropylenglykol erhalten wird.

Nach dem neuen Verfahren ist es somit nicht mehr erforderlich, reines Propylenoxid in die Umsetzung mit Wasser einzusetzen, sondern es kann das bei der Synthese von Propylenoxid aus Propylen und Wasserstoffperoxid anfallende Rohprodukt, das bereits anteilig die Propylenglykole enthält, verwendet werden. Durch
15 Verwendung der Trennwandkolonne in Kombination mit der thermisch gekoppelten Kolonne kann zusätzlich im Vergleich zum beim Stand der Technik beschriebenen Verfahren eine erhebliche Einsparung des apparativen und energetischen Aufwandes erreicht werden, da anstatt drei nur noch zwei Kolonnen für die Abtrennung der Glykole notwendig sind. Das kontinuierlich durchgeführte Verfahren
20 bietet somit im Vergleich zum Verfahren des Standes der Technik Vorteile.

Die Herstellung von Propylenoxid durch Umsetzung von Propylen mit Wasserstoffperoxid in Stufe (i) ist bekannt und kann nach bekannten Methoden durchgeführt werden. Dabei können sowohl einstufige wie auch mehrstufige Verfahren
25 zum Einsatz kommen. Wegen der Wirtschaftlichkeit wird mehrstufigen Verfahren der Vorzug gegeben.

Beispielsweise sieht das in der WO 00/07965 beschriebene mehrstufige Verfahren
30 vor, dass die Umsetzung von Propylen mit Wasserstoffperoxid zu Propylenoxid mindestens die Stufen (α) bis (γ) umfasst:

- (α) Umsetzung von Propylen mit Wasserstoffperoxid unter Erhalt einer Mischung, umfassend Propylenoxid und nicht umgesetztes Wasserstoffperoxid,
(β) Abtrennung des nicht umgesetzten Wasserstoffperoxids aus der aus Stufe (α) resultierenden Mischung,
5 (γ) Umsetzung des abgetrennten Wasserstoffperoxids aus Stufe (β) mit Propylen.

Demgemäss findet in dieser Reaktionssequenz die Umsetzung von Propylen mit Wasserstoffperoxid in mindestens zwei Stufen (α) und (γ) statt, wobei das in Stufe
10 (β) abgetrennte Wasserstoffperoxid erneut in die Reaktion eingesetzt wird.

Vorzugsweise wird in dieser Sequenz besagte Umsetzung an einem heterogenen Katalysator durchgeführt, wobei auch ein Lösungsmittel, wie beispielsweise Methanol, mitverwendet werden kann.

15

Vorzugsweise erfolgen dabei die Umsetzungen in den Stufen (α) und (γ) in zwei getrennten Reaktoren. Zumeist werden hierzu Festbettreaktoren verwendet, wobei die Umsetzung der Stufe (α) in einem isothermen und die Umsetzung der Stufe (γ) in einem adiabatischen Reaktor erfolgt.

20

Der Wasserstoffperoxid-Umsatz in Stufe (α) erreicht im Allgemeinen ca. 85 % bis 90 % und in Stufe (γ), ca. 95 % bezogen auf Stufe (β). In der Summe kann über beide Stufen ein Wasserstoffperoxidumsatz von ca. 99 % bei einer Propylenoxid-Selektivität von ca. 94-95 % erreicht werden.

25

Das bei der Umsetzung erhaltene Gemisch weist im Allgemeinen einen Gehalt von ca. 6 bis 10 Gew.-% an Propylenoxid auf. Es enthält als weitere Komponenten beispielsweise Methanol als Lösungsmittel, Wasser, nichtumgesetztes Propylen als organische Verbindung und Wasserstoffperoxid sowie Acetaldehyd und
30 Methylformiat.

Das im Produktgemisch enthaltene Wasser stammt aus der Umsetzungs- und Zersetzungsreaktion des Wasserstoffperoxids. Außerdem wird in den Stufen (α) und

(γ) vorzugsweise eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung eingesetzt. Unter den vorliegenden Bedingungen vermag Wasser mit Propylenoxid zu Propylenglykol zu reagieren. Das somit als Nebenprodukt gebildete Glykol kann nun seinerseits mit weiterem Propylenoxid zu den Di- und Tripropylenglykolen weiterreagieren.

5 Damit liegen neben dem Propylenoxid auch bereits Mono-, Di- und Tripropylenglykol vor. Diese Glykole können aus dem das Propylenoxid enthaltenden Produktgemisch gut destillativ abgetrennt werden, da sie relativ hoch siedend. Bei Destillation in einer Kolonne werden sie mit dem Sumpf erhalten, während über den Kopf der Kolonne Propylenoxid zusammen mit weiteren flüchtigen Anteilen

10 abdestilliert wird. Dieses Propylenoxid ist etwa 95 bis 99 %-ig und wird als Rohpropylenoxid bezeichnet.

Mit dem Sumpf werden auch die durch Folgereaktion von Propylenoxid mit Methanol unter den Reaktionsbedingungen als weitere Nebenprodukte entstandenen

15 1- und 2-Methoxypropanole erhalten. Als weitere Nebenprodukte sind im Sumpfaustrag auch 2-Hydroperoxy-1-propanol und 1-Hydroperoxy-2-propanol enthalten, welche durch Addition von Wasserstoffperoxid an Propylenoxid entstehen.

Es ist bevorzugt, diese Hydroperoxyalkohole zu reduzieren, wobei gleichfalls

20 Propylenglykol gebildet wird. Beispielsweise können zur Reduktion die in der DE 101 05 527.7 beschriebenen Methoden verwendet werden. Vorzugsweise kommt als Reduktionsmethode die katalytische Hydrierung in Betracht.

Somit ist das erfindungsgemäße Verfahren auch dadurch gekennzeichnet, dass in

25 Stufe (i) als Nebenprodukt Propylenglykol durch Reduktion von 2-Hydroperoxy-1-propanol und 1-Hydroperoxy-2-propanol erhalten wird.

Damit ist außer der Reaktion von Propylenoxid mit Wasser eine zweite Bildungsmöglichkeit für Propylenglykol als Nebenprodukt gegeben.

30

Für die weitere Umsetzung ist es nun außerordentlich vorteilhaft, dass das Rohpropylenoxid ohne weitere Reinigung in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden kann.

Hierbei wird nun besagtes Rohpropylenoxid mit Wasser zu einem Gemisch der Propylenglykole umgesetzt. Es können vorzugsweise das beim Stand der Technik beschriebene Verfahren und die darin angegebenen Reaktionsbedingungen sowie Reaktoren für die Umsetzung verwendet werden. Weiterhin sind aber auch alle
5 möglichen Verfahren zur katalytischen Addition von Wasser an Propylenoxid anwendbar, beispielsweise die in der WO 99/31034 beschriebene Methode.

Vorzugsweise kann das Rohpropylenoxid mit einem stöchiometrischen Überschuss an Wasser bei einer Temperatur von 180 bis 220°C und einem Druck zwischen 15 und 25 bar umgesetzt werden, etwa in einem Rohrreaktor oder in hinter-
10 einander geschalteten Rohrreaktoren. Die entstehenden Propylenglykole liegen dann in Form eines Gemisches vor, bestehend im Wesentlichen aus Propylenglykol, dem Di- und Tripropylenglykol und Polypropylenglykolen.

Demzufolge ist das erfindungsgemäße Verfahren dann dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe (ii) Propylenoxid mit Wasser bei einer Temperatur von 180 bis 220°C und einem Druck zwischen 15 und 25 bar umgesetzt wird.
15

Die Verweilzeiten im Reaktor bzw. in den Reaktoren richten sich im Wesentlichen nach den gewünschten Umsätzen. Im Allgemeinen liegen sie bei
20 weniger als 5 Stunden, bevorzugt bei weniger als 3 Stunden, weiter bevorzugt bei weniger als 1 Stunde und besonders bevorzugt bei etwa einer halben Stunde.

Vorzugsweise wird das in Stufe (ii) erhaltene Gemisch in eine Entwässerungsapparatur überführt, in der in einer mehrstufigen Verdampfung das überschüssige
25 Wasser abgetrennt wird. Dieses kann in die Reaktion mit dem Propylenoxid zurückgeführt werden. Als Apparaturen für die Entwässerung können herkömmliche Destillationskolonnen verwendet werden, in denen das Wasser als leichtsiedende Fraktion über Kopf abdestilliert wird. Mit dem Sumpf oder über den Seitenabzug
30 solcher Apparaturen kann das Glykolgemisch isoliert werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist demzufolge dadurch gekennzeichnet, dass dem in Stufe (ii) erhaltenen Gemisch vor der Abtrennung der Propylenglykole in Stufe (iii) das Wasser entzogen wird.

- 5 Das in der Stufe der Entwässerung erhaltene Gemisch weist vor der Überführung in die zur Abtrennung der Propylenglykole vorgesehene Apparatur vorzugsweise noch einen Wassergehalt von unter 5 Gew.-% auf.

- 10 In Stufe (iii) werden nun die in Stufe (i) und Stufe (ii) erhaltenen Glykole abgetrennt. Dabei wird das in Stufe (i) als Nebenausbeute erhaltene und abgetrennte Glykolgemisch, wie vorstehend beschrieben, mit dem aus der Stufe der Entwässerung erhaltenen Glykolgemisch vereinigt und zur Abtrennung der einzelnen Glykole gemeinsam destilliert.

- 15 Vorzugsweise werden dabei vor der Zusammenführung der Glykolgemische aus Stufe (i) und Stufe (ii) die im Gemisch der Stufe (i) enthaltenen Methoxypropanole sowie das Lösungsmittel, nämlich Methanol, abgetrennt.

- 20 Erfindungsgemäß wird nun ein Eduktstrom, der das Glykolgemisch enthält, einer Trennwandkolonne kontinuierlich zugeführt. Erfindungsgemäß wird dabei eine Trennwandkolonne mit zwei Seitenabzügen verwendet, die übereinander angeordnet sind, und eine damit thermisch gekoppelte Kolonne, die aus dem unteren Bereich der Trennwandkolonne gespeist wird. Bei der thermisch gekoppelten Kolonne handelt es sich dabei um eine herkömmliche Verstärkungskolonne, die ohne
25 Verdampfer betrieben wird. Die benötigte Wärmeleistung dieser Kolonne wird über den ausgetauschten Dampfstrom eingetragen.

- Trennwandkolonnen sind aus dem Stand der Technik bekannt. Sie stellen eine Weiterentwicklung von Destillationskolonnen dar, die nur über einen Seitenabzug, jedoch keine Trennwand verfügen. Die Anwendungsmöglichkeit des zuletzt
30 genannten Kolonnentyps ist eingeschränkt, weil die an den Seitenabzugsstellen entnommenen Produkte nie völlig rein sind. Bei Seitenabnahmen im Verstärkungsteil der Kolonne, die üblicherweise in flüssiger Form erfolgen, enthält das

Seitenprodukt noch Anteile an leichtsiedenden Komponenten, die über Kopf abgetrennt werden sollen. Bei Seitenabnahmen im Abtriebsteil der Kolonne, die meist dampfförmig erfolgen, weist das Seitenprodukt noch Hochsiederanteile auf. Die Verwendung von konventionellen Seitenabzugskolonnen ist daher auf Fälle
5 begrenzt, in denen verunreinigte Seitenprodukte zulässig sind.

Beim Einbau einer Trennwand in eine solche Kolonne kann die Trennwirkung verbessert werden. Bei dieser Bauart ist es möglich, Seitenprodukte in reiner Form zu entnehmen. Im mittleren Bereich oberhalb und unterhalb der Zulaufstelle und
10 der Seitenentnahmestellen ist eine Trennwand angebracht, wobei diese fest verschweißt oder auch nur gesteckt werden kann. Sie dichtet den Entnahmeteil gegenüber dem Zulaufteil ab und unterbindet in diesem Kolonnenteil eine Quervermischung von Flüssigkeits- und Brüdenströmen über den gesamten Kolonnenquerschnitt. Hierdurch verringert sich bei der Auftrennung von Vielstoffgemischen, deren Komponenten ähnliche Siedepunkte besitzen, die Zahl der insgesamt
15 benötigten Destillationskolonnen.

Dieser Kolonnentyp wurde beispielsweise zur Trennung einer Komponentenvorlage aus Methan, Ethan, Propan und Butan verwendet (US 2,471,134), zur Trennung eines Gemisches von Benzol, Toluol und Xylol (US 4,230,533), zur Trennung eines Gemisches aus n-Hexan, n-Heptan und n-Octan (EP 0 122 367), zur Trennung azeotrop siedender Mischungen (EP 0 133 510) sowie zur Durchführung chemischer Reaktionen unter gleichzeitiger Destillation der Produkte (EP 0 126 288).
25

Eine solche Trennwandkolonne, wie sie schematisch in der Abbildung dargestellt ist, besitzt beispielsweise vorzugsweise 15 bis 60, besonders bevorzugt 20 bis 40, theoretische Trennstufen. Mit dieser Ausführung kann das erfindungsgemäße Verfahren besonders günstig durchgeführt werden.

30 Dabei weist der obere gemeinsame Teilbereich des Zulauf- und des Entnahmeteils 1 der Kolonne vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 %, der Verstärkungsteil 2 des Zulaufteils vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt

- 15 bis 30 %, der Abtriebsteil 4 des Zulaufteils vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 %, der Abtriebsteil 3 des Entnahmeteils vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 %, der Verstärkungsteil 5 des Entnahmeteils vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 %, der gemeinsame untere Teilbereich 6 des Zulauf- und des Entnahmeteils der Kolonne vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 % und der Bereich der thermischen Kopplung 7 der beiden Seitenabzüge vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 % der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Kolonne auf.
- 10 Vorzugsweise beträgt die Summe der Zahl der theoretischen Trennstufen der Teilbereiche 2 und 4 im Zulaufteil 80 bis 110 %, weiter bevorzugt 90 bis 100 %, der Summe der Zahl der Trennstufen der Teilbereiche 3, 5 und 7 im Entnahmeteil.

15 Gleichfalls günstig ist es, die Zulaufstelle Z und die Seitenabzugsstellen, aus denen die Glykole PG und DPG entnommen werden, hinsichtlich der Lage der theoretischen Trennstufen auf unterschiedlicher Höhe in der Kolonne anzuordnen. Vorzugsweise ist die Zulaufstelle Z um 1 bis 8, besonders bevorzugt um 3 bis 5, theoretische Trennstufen höher oder niedriger angeordnet als die Seitenabzugsstellen.

20

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Trennwandkolonne kann vorzugsweise sowohl als Packungskolonne mit Füllkörpern oder geordneten Packungen oder als Bodenkolonne ausgeführt werden. Beispielsweise können als geordnete Packungen Blech- oder Gewebepackungen mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 1000 m²/m³, bevorzugt etwa 250 bis 750 m²/m³ eingesetzt werden. Solche Packungen bieten eine hohe Trennleistung bei gleichzeitig niedrigem Druckverlust pro Trennstufe.

25

Vorzugsweise werden bei vorstehend genannter Ausführung der Kolonne der durch die Trennwand 8 unterteilte Teilbereich der Kolonne, bestehend aus dem Verstärkungsteil 2 des Zulaufteils, dem Abtriebsteil 3 des Entnahmeteils, dem Abtriebsteil 4 des Zulaufteils und dem Verstärkungsteil 5 des Entnahmeteils oder

30

Teilen davon, mit geordneten Packungen oder Füllkörpern bestückt und die Trennwand in diesen Teilbereichen wärmeisolierend ausgeführt.

5 Zweckmäßigerweise wird der Produktstrom mittels einer Pumpe oder über eine statische Zulaufhöhe von mindestens 1 m mengengeregt in den Zulaufteil aufgegeben. Vorzugsweise erfolgt diese Zugabe über eine Kaskadenregelung in Verbindung mit der Flüssigkeitsstandregelung des Auffangraumes des Zulaufteils. Dabei wird die Regelung so eingestellt, dass die auf das Verstärkungsteil des Zulaufteils aufgegebene Flüssigkeitsmenge nicht unter 30 % des Normalwertes sin-
10 ken kann. Es hat sich gezeigt, dass eine derartige Vorgehensweise zur Kompensation von störenden Schwankungen bezüglich der Zulaufmenge oder der Zulaufkonzentration wichtig ist.

Ähnlich wichtig ist, dass die Aufteilung der aus dem Abtriebsteil des Entnahmeteils der Kolonne ablaufenden Flüssigkeit auf den Seitenabzug und auf den Verstärkungsteil des Entnahmeteils durch eine Regelung so eingestellt wird, dass die auf den Teilbereich aufgegebene Flüssigkeitsmenge nicht unter 30 % des Normalwertes sinken kann.

20 Die Einhaltung dieser Voraussetzungen muss durch entsprechende Regelvorschriften sichergestellt werden.

Regelungsmechanismen zum Betreiben von Trennwandkolonnen wurden beispielsweise beschrieben in Chem. Eng. Technol. 10 (1987) 92-98, Chem.-Ing.-
25 Technol. 61 (1989) Nr. 1, 16-25, Gas Separation and Purification 4 (1990) 109-114, Process Engineering 2 (1993) 33-34, Trans IChemE 72 (1994) Part A 639-644, Chemical Engineering 7 (1997) 72-76. Die bei diesem Stand der Technik angegebenen Regelungsmechanismen können auch für das erfindungsgemäße Verfahren angewendet bzw. auf dieses übertragen werden.

30

Für die kontinuierlich betriebene Abtrennung der Glykole hat sich nachfolgend beschriebenes Regelungsprinzip als besonders günstig erwiesen. Es ist in der La-

ge, Lastschwankungen gut zu verkraften. Vorzugsweise erfolgt somit die Destillatentnahme temperaturgeregelt.

5 Im oberen Kolonnenteil 1 ist eine Temperaturregelung vorgesehen, die als Stellgröße die Ablaufmenge, das Rücklaufverhältnis oder bevorzugt die Rücklaufmenge nutzt. Dabei befindet sich die Messstelle für die Temperaturregelung vorzugsweise um 3 bis 8, weiter bevorzugt um 4 bis 6, theoretische Trennstufen unterhalb des oberen Endes der Kolonne.

10 Durch eine geeignete Temperatureinstellung wird dann die aus dem oberen Kolonnenteil 1 ablaufende Flüssigkeit am oberen Ende der Trennwand 8 so aufgeteilt, dass das Verhältnis des Flüssigkeitsstroms zum Zulaufteil zu dem zum Entnahmeteil vorzugsweise 0,1 bis 1,0, mehr bevorzugt 0,3 bis 0,6, beträgt.

15 Vorzugsweise wird bei dieser Methode die ablaufende Flüssigkeit in einem in oder außerhalb der Kolonne angeordneten Auffangraum gesammelt, woraus sie dann kontinuierlich in die Kolonne eingespeist wird. Dieser Auffangraum kann somit die Aufgabe einer Pumpenvorlage übernehmen oder für eine ausreichend hohe statische Flüssigkeitshöhe sorgen, die eine durch Stellorgane, beispielsweise
20 Ventile, geregelte Flüssigkeitsweiterleitung ermöglicht. Bei der Verwendung von gepackten Kolonnen wird die Flüssigkeit zunächst in Sammler gefasst und von dort aus in einen innenliegenden oder außenliegenden Auffangraum geleitet.

25 Der Brüdenstrom am unteren Ende der Trennwand 8 wird durch die Wahl und/oder Dimensionierung der Trenneinbauten und/oder den Einbau druckmindernder Vorrichtungen, beispielsweise von Blenden, so eingestellt, dass das Verhältnis des Brüdenstroms im Zulaufteil zu dem des Entnahmeteils vorzugsweise 0,8 bis 1,2, bevorzugt 0,9 bis 1,1, beträgt.

30 Beim vorstehend genannten Regelprinzip ist des weiteren eine Temperaturregelung im unteren gemeinsamen Kolonnenteil 6 vorgesehen, die als Stellgröße die Sumpfantnahmemenge nutzt. Somit kann die Entnahme des Sumpfprodukts tem-

peraturgeregelt erfolgen. Dabei ist die Messstelle für die Temperaturregelung vorzugsweise um 3 bis 6, besonders bevorzugt 4 bis 6, theoretische Trennstufen oberhalb des unteren Endes der Kolonne angeordnet.

5 Zusätzlich kann für die genannte Regelung für die untere Seitenentnahmemenge die Standregelung am Kolonnensumpf als Stellgröße und für die obere Seitenentnahmemenge eine Temperaturregelung im geteilten Kolonnenbereich vorgesehen werden.

10 Als Stellgröße der Heizleistung kann auch der Differenzdruck über die Kolonne genutzt werden. Günstigerweise wird die Destillation bei einem Kopfdruck zwischen 5 und 500 mbar, bevorzugt zwischen 10 und 200 mbar, durchgeführt. Dementsprechend wird zur Einhaltung dieses Druckbereiches die Heizleistung des Verdampfers am Kolonnenboden gewählt.

15

Unter diesen Druckbedingungen liegt dann die Destillationstemperatur zwischen 50 und 200°C, bevorzugt zwischen 80 und 180°C, gemessen an den Seitenabzügen.

20 Um die Trennwandkolonne störungsfrei betreiben zu können, werden die genannten Regelmechanismen zumeist in Kombination angewendet.

Vorzugsweise beträgt die Summe der Zahl der theoretischen Trennstufen des Verstärkungs- und Abtriebsteils 2 und 4 im Zulaufteil 80 bis 110 %, besonders
25 bevorzugt 90 bis 100 %, der Summe der Zahl der Trennstufen der Teilbereiche des Verstärkungs- und Abtriebsteils 3 und 5 im Entnahmeteil sowie des Bereichs der thermischen Kopplung 7 der Seitenabzugsstellen.

Die Aufteilung der aus dem Abtriebsteil 3 des Entnahmeteils der Kolonne ablaufenden Flüssigkeit auf den Seitenabzug und auf den Verstärkungsteil 5 des Entnahmeteils wird dabei durch eine Regelung so eingestellt, dass die auf den Teilbereich aufgegebene Flüssigkeitsmenge nicht unter 30 % des Normalwertes sinken
30 kann.

- Beispielsweise kann mit dem beschriebenen Regelprinzip der die Propylenglykole enthaltende Produktstrom so aufgetrennt werden, dass über den Kopf der Trennwandkolonne die Leichtsieder LS, die z. B. Wasser und Lösungsmittel enthalten, durch Kondensation mit dem Kondensator K entnommen werden können.
- 5 Die Mittelsieder werden über die obere Seitenentnahmestelle in Form des Propylenglykols PG und über die untere Seitenentnahmestelle in Form des Dipropylenglykols DPG abgezogen. Die Hochsieder HS, die das Tripropylenglykol TPG enthalten, können mit dem Sumpf der Kolonne erhalten werden.
- 10 Bei der Trennung von Mehrstoffgemischen in eine Leichtsieder-, Mittelsiederfraktion- und Hochsiederfraktion existieren üblicherweise Spezifikationen über den maximal zulässigen Anteil an Leichtsiedern und Hochsiedern in der Mittelsiederfraktion. Hierbei werden entweder einzelne für das Trennproblem kritische Komponenten, sogenannte Schlüsselkomponenten, oder die Summe von mehreren
- 15 Schlüsselkomponenten spezifiziert.

Die Einhaltung der Spezifikation für die Hochsieder in der Mittelsiederfraktion wird vorzugsweise über das Aufteilungsverhältnis der Flüssigkeitsmenge am oberen Ende der Trennwand 8 geregelt. Dabei wird das Aufteilungsverhältnis so ein-

20 gestellt, dass die Konzentration an Schlüsselkomponenten für die Hochsiederfraktion in der Flüssigkeit am oberen Ende der Trennwand 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, des Wertes ausmacht, der im Seitenabzug erzielt werden soll. Die Flüssigkeitsaufteilung kann dann so eingestellt werden, dass bei höheren

25 Gehalten an Schlüsselkomponenten der Hochsiederfraktion mehr und bei niedrigeren Gehalten an Schlüsselkomponenten weniger Flüssigkeit auf den Zulaufteil geleitet wird.

Entsprechend wird die Spezifikation für die Leichtsieder LS in der Mittelsiederfraktion durch die Heizleistung geregelt. Hierbei wird die Heizleistung im Verdampfer V so eingestellt, dass die Konzentration an Schlüsselkomponenten für die

30 Leichtsiederfraktion in der Flüssigkeit am unteren Ende der Trennwand 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, des Wertes ausmacht, der im Seitenabzugsprodukt erzielt werden soll. Somit wird die Heizleistung dahingehend einge-

stellt, dass bei höherem Gehalt an Schlüsselkomponenten der Leichtsiederfraktion die Heizleistung erhöht und bei niedrigerem Gehalt an Schlüsselkomponenten der Leichtsiederfraktion die Heizleistung verringert wird.

- 5 Die Konzentration von Leicht- und Hochsiedern in der Mittelsiederfraktion kann nach üblichen Analysemethoden ermittelt werden. Beispielsweise kann zur Detektion Infrarot-Spektroskopie verwendet werden, wobei die im Reaktionsgemisch vorliegenden Verbindungen an Hand ihrer charakteristischen Absorptionen identifiziert werden. Diese Messungen können inline direkt in der Kolonne vorgenommen werden. Bevorzugt werden jedoch gaschromatographische Methoden verwendet. Hierbei ist dann vorgesehen, dass das obere und untere Ende der Trennwand Probeentnahmemöglichkeiten aufweisen. Somit können aus der Kolonne kontinuierlich oder in zeitlichen Abständen flüssige oder gasförmige Proben entnommen und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung untersucht werden. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung kann dann auf die entsprechenden Regelmechanismen zurückgegriffen werden.

- Es ist ein Ziel des erfindungsgemäßen Verfahrens, die Mittelsieder Propylenglykol PG und Dipropylenglykol DPG mit einer Reinheit von jeweils vorzugsweise größer 95 % und weiter bevorzugt größer 99 % zur Verfügung zu stellen.

- Aus dem Sumpf der Trennwandkolonne wird nun ein das Tripropylenglykol TPG enthaltende Gemisch in eine Destillationskolonne überführt, die mit der Trennwandkolonne thermisch gekoppelt ist.

- 25 Erfindungsgemäß erfolgt die Energiezufuhr über die Trennwandkolonne mit dem Verdampfer V. Der Dampf- und Flüssigkeitsaustausch d und f erfolgt im unteren Bereich der Trennwandkolonne sowie der damit thermisch gekoppelten Kolonne.

- 30 In der thermisch gekoppelten Kolonne kann bei einem Druck von vorzugsweise 5 bis 500 mbar, besonders bevorzugt 10 bis 200 mbar, und einer Temperatur von vorzugsweise 100 bis 200°C, besonders bevorzugt 120 bis 180°C, das Tripropylenglykol TPG über den Kopf der Kolonne abdestilliert werden. Es wird dann

über den Kondensator K kondensiert, wobei der Strom aus Dipropylenglykol DPG als Kühlmittel verwendet werden kann. Vorzugsweise wird das Tripropylenglykol in einer Reinheit von mindestens 95 % erhalten.

- 5 Kondensierende Produkte mit höherem Siedepunkt als dem Siedepunkt von Tripropylenglykol TPG werden mit dem Sumpf der thermisch gekoppelten Kolonne als Flüssigkeitsstrom f in die Trennwandkolonne zurückgeführt. Dort können sie letztendlich als Hochsieder HS mit dem Sumpf der Kolonne entnommen und beispielsweise einer Verbrennung zugeführt werden. Solche Sumpfprodukte
10 sind beispielsweise Polypropylenglykole.

Auch die thermisch gekoppelte Kolonne, in der das Tripropylenglykol abgetrennt wird, kann als Packungskolonne mit Füllkörpern oder geordneten Packungen oder als Bodenkolonne ausgeführt werden. Beispielsweise können als geordnete Pa-
15 ckungen Blech- oder Gewebepackungen mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 1000 m²/m³, bevorzugt etwa 250 bis 750 m²/m³ eingesetzt werden. Solche Packungen bieten eine hohe Trennleistung bei gleichzeitig niedrigem Druckverlust pro Trennstufe.

- 20 Besonders die Kopplung des kontinuierlichen Herstellprozesses für Propylenoxid mit der Herstellung der Propylenglykole, die gleichfalls kontinuierlich durchgeführt wird, macht das erfindungsgemäß kontinuierlich durchgeführte Verfahren für die industrielle Anwendung außerordentlich vorteilhaft. Unter kontinuierlich wird somit verstanden, dass die Stufen (i), (ii) und (iii) des erfindungsgemäßen
25 Verfahrens gleichzeitig durchgeführt werden.

Für die kontinuierliche Herstellung von Propylenglykol, Di- und Tripropylenglykol ergibt sich somit ein rückwärtsintegriertes Verfahren bis zum Propylen. Da auch die Reindestillation des Propylenoxids sowie die beim Stand der Technik
30 beschriebene Destillation in drei Kolonnen entfällt, können bei gleichzeitig reduziertem apparativem Aufwand vergleichsweise ca. 30 % an Energiekosten eingespart werden

Das erfindungsgemäße Verfahren soll nun nochmals anhand der Abbildung im Überblick schematisch dargestellt werden.

Im Bereich A erfolgt die Umsetzung von Wasserstoffperoxid mit Propylen P zu Propylenoxid. Dabei werden nach der Aufarbeitung rohes Propylenoxid PO(1) und als Nebenausbeute die Propylenglykole G erhalten.

Das rohe Propylenoxid PO(1) wird nun in den Bereich C überführt, wo es mit Wasser zu Propylenglykolen umgesetzt wird. Im Bereich D wird dieses Wasser entzogen, das in die Umsetzung mit Propylenoxid PO(1) zu den Propylenglykolen zurückgeführt werden kann.

Der aus dem Bereich D erhaltene Eduktstrom wird mit der Nebenausbeute an Propylenglykolen G vereinigt und über die Zulaufstelle Z in die Trennwandkolonne eingespeist. In der Trennwandkolonne werden Propylenglykol PG und Dipropylenglykol DPG und in der damit thermisch gekoppelten Kolonne Tripropylenglykol TPG abgetrennt.

Ferner ist es auch möglich, aus dem Produktstrom PO(1) einen Teilstrom abzuzweigen, der im Bereich B zu reinem Propylenoxid PO(2) verarbeitet werden kann, das beispielsweise in einer Reinheit von mehr als 99,9 % an Wertstoff vorliegen kann.

Für das erfindungsgemäße Verfahren kann Propylen der Qualitätsstufe "chemical grade" eingesetzt werden. Ein solches Propylen enthält Propan, wobei Propylen und Propan im Volumenverhältnis von ca. 97:3 bis 95:5 vorliegen.

Das zur Umsetzung eingesetzte Wasserstoffperoxid liegt vorzugsweise als wässrige Wasserstoffperoxidlösung vor. Es kann beispielsweise über das Anthrachinonverfahren, wie es in „Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry“, 5. Auflage, Band 13, Seiten 447 bis 456, beschrieben ist, hergestellt werden.

Ebenso ist es denkbar, zur Wasserstoffperoxidgewinnung Schwefelsäure durch anodische Oxidation unter gleichzeitiger kathodischer Wasserstoffentwicklung in Peroxodischwefelsäure zu überführen. Die Hydrolyse der Peroxodischwefelsäure führt dann auf dem Weg über Peroxoschwefelsäure zu Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure, die damit zurückgewonnen wird.

Möglich ist selbstverständlich auch die Darstellung von Wasserstoffperoxid aus den Elementen.

Als Lösungsmittel für die Propylenoxidherstellung können vorzugsweise alle Lösungsmittel verwendet werden, die die in die Oxiransynthese eingesetzten Edukte ganz oder wenigstens teilweise lösen. Beispielsweise können verwendet werden Wasser; Alkohole, bevorzugt niedere Alkohole, weiter bevorzugt Alkohole mit weniger als 6 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanole, Butanole, Pentanole, Diole oder Polyole, bevorzugt solche mit weniger als 6 Kohlenstoffatomen; Ether, wie beispielsweise Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, 1,2-Diethoxyethan, 2-Methoxyethanol; Ester, wie beispielsweise Methylacetat oder Butyrolacton; Amide, wie beispielsweise Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon; Ketone, wie beispielsweise Aceton; Nitrile, wie beispielsweise Acetonitril; Sulfoxide, wie beispielsweise Dimethylsulfoxid; aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, oder Gemische aus zwei oder mehr der vorgenannten Verbindungen.

Bevorzugt werden Alkohole eingesetzt. Dabei ist der Einsatz von Methanol als Lösungsmittel besonders bevorzugt.

Als Katalysatoren für die Propylenoxidherstellung werden bevorzugt solche verwendet, die ein poröses oxidisches Material, wie z. B. einen Zeolith, umfassen. Vorzugsweise werden Katalysatoren eingesetzt, die als poröses oxidisches Material einen Titan-, Germanium-, Tellur-, Vanadium-, Chrom-, Niob- oder Zirkoniumhaltigen Zeolith umfassen.

Dabei sind im einzelnen Titan-, Germanium-, Tellur-, Vanadium-, Chrom-, Niob-, Zirkonium-haltige Zeolithe mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenografischer Zuordnung zur ABW-, ACO-, AEI-, AEL-, AEN-, AET-, AFG-, AFI-, AFN-, AFO-, AFR-, AFS-, AFT-, AFX-, AFY-, AHT-, ANA-, APC-, APD-, AST-, ATN-, ATO-, ATS-, ATT-, ATV-, AWO-, AWW-, BEA-, BIK-, BOG-, BPH-, BRE-, CAN-, CAS-, CFI-, CGF-, CGS-, CHA-, CHI-, CLO-, CON-, CZP-, DAC-, DDR-, DFO-, DFT-, DOH-, DON-, EAB-, EDI-, EMT-, EPI-, ERI-, ESV-, EUO-, FAU-, FER-, GIS-, GME-, GOO-, HEU-, IFR-, ISV-, ITE-, JBW-, KFI-, LAU-, LEV-, LIO-, LOS-, LOV-, LTA-, LTL-, LTN-, MAZ-, MEI-, MEL-, MEP-, MER-, MFI-, MFS-, MON-, MOR-, MSO-, MTF-, MTN-, MTT-, MTW-, MWW-, NAT-, NES-, NON-, OFF-, OSI-, PAR-, PAU-, PHI-, RHO-, RON-, RSN-, RTE-, RTH-, RUT-, SAO-, SAT-, SBE-, SBS-, SBT-, SFF-, SGT-, SOD-, STF-, STI-, STT-, TER-, THO-, TON-, TSC-, VET-, VFI-, VNI-, VSV-, WIE-, WEN-, YUG-, ZON-Struktur sowie zu Mischstrukturen aus zwei oder mehr der vorgenannten Strukturen zu nennen. Denkbar sind für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des ITQ-4, SSZ-24, TTM-1, UTD-1, CIT-1 oder CIT-5. Als weitere titanhaltige Zeolithe sind solche mit der Struktur des ZSM-48 oder ZSM-12 zu nennen.

Als besonders bevorzugt sind Ti-Zeolithe mit MFI-, MEL- oder MFI/MEL-Mischstruktur anzusehen. Ganz besonders bevorzugt sind im Einzelnen die Titanenthaltenden Zeolith-Katalysatoren, die im allgemeinen als „TS-1“, „TS-2“, „TS-3“ bezeichnet werden, sowie Ti-Zeolithe mit einer zu β -Zeolith isomorphen Gerüststruktur.

25

Sehr günstig ist die Verwendung eines heterogenen Katalysator, der das Titan-haltige Silikalit TS-1 umfasst.

Im Allgemeinen liegt die Reaktionstemperatur für die Herstellung des Propylenoxids in den Stufen (α) und (γ) im Bereich von 0 bis 120°C, bevorzugt im Bereich von 10 bis 100°C und weiter bevorzugt im Bereich von 20 bis 90°C. Die auftretenden Drücke reichen dabei von 1 bis 100 bar, vorzugsweise 1 bis 40 bar, besonders

30

bevorzugt 1 bis 30 bar. Bevorzugt wird bei Drücken gearbeitet, unter denen keine Gasphase vorliegt.

Die Konzentration von Propylen und Wasserstoffperoxid im Eduktstrom wird im
5 Allgemeinen so gewählt, dass das molare Verhältnis bevorzugt im Bereich von 0,7 bis 20, weiter bevorzugt im Bereich von 0,8 bis 5,0, besonders bevorzugt im Bereich von 0,9 bis 2,0 und insbesondere im Bereich von 1,0 bis 1,6 liegt.

Bei der Propylenoxidherstellung richten sich die Verweilzeiten im Reaktor bzw.
10 in den Reaktoren dabei im Wesentlichen nach den gewünschten Umsätzen. Im Allgemeinen liegen sie bei weniger als 5 Stunden, bevorzugt bei weniger als 3 Stunden, weiter bevorzugt bei weniger als 1 Stunde und besonders bevorzugt bei etwa einer halben Stunde.

15 Zur Reduktion der bei der Propylenoxidherstellung im Produktgemisch enthaltenen Hydroperoxyalkohole können die in der DE 101 05 527.7 beschriebenen Methoden herangezogen werden.

Beispielsweise ist es möglich, Phosphor(III)-Verbindungen, beispielsweise
20 Phosphortrichlorid, Phosphane (z.B. Triphenylphosphin, Tributylphosphin), Phosphorige Säure bzw. deren Salze oder Natriumhypophosphit, einzusetzen.

Auch die reduktive Umsetzung mit Schwefel(II)-Verbindungen wie beispielsweise Schwefelwasserstoff oder Salze davon, Natriumpolysulfide,
25 Dimethylsulfid, Tetrahydrothiophen, Bis-(hydroxyethyl)-sulfid oder Natriumthiosulfat sowie mit Schwefel(IV)-Verbindungen, wie beispielsweise Schweflige Säure und deren Salze, Natriumbisulfit oder Thioharnstoff-S-oxid, ist möglich.

30 Weitere Reduktionsmittel sind Nitrite, beispielsweise Natriumnitrit oder Isoamylnitrit. Auch α -Hydroxycarbonylverbindungen wie Hydroxyaceton, Dihydroxyaceton, 2-Hydroxycyclopentanone (Glutaroin), 2-Hydroxycyclohexanon (Adipoin), Glucose sowie andere reduzierbare Zucker sind geeignet. Endiole wie

Ascorbinsäure oder Verbindungen, welche eine Bor-Wasserstoff-Bindung enthalten, beispielsweise Natriumborhydrid oder Natriumcyanborhydrid, sind gleichfalls verwendbar.

- 5 Bevorzugt werden zur Reduktion von α -Hydroperoxyalkohol-haltigen Produktgemischen jedoch katalytische Hydrierverfahren mit Wasserstoff gewählt, die in homogener wie auch heterogener Phase durchgeführt werden können. Der Hydrierkatalysator weist dabei mindestens ein Aktivmetall aus der VIIb-, der VIII-, der Ia- sowie der Ib-Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, einzeln oder
10 als Gemisch aus zwei oder mehr davon, auf. Beispielsweise können Palladium (Pd), Platin (Pt), Rhodium (Rh), Ruthenium (Ru), Iridium (Ir), Osmium (Os), Eisen (Fe), Cobalt (Co), Nickel (Ni) sowie Kupfer (Cu), bevorzugt Pd, Pt, Rh, Ru und Ir, besonders bevorzugt Pd eingesetzt werden. Diese Katalysatoren sind sowohl in Pulverform einsetzbar wie auch als Aktivmetallkörper. Dabei kommen bevorzugt
15 Folien, Drähte, Netze, Granalien und Kristallitpulver, hergestellt aus mindestens einem Aktivmetall oder einer Mischung aus zwei oder mehr davon, zur Anwendung. Weiterhin sind auch Aktivmetalloxide, beispielsweise als Suspensionen mindestens eines Aktivmetalls oder einer Mischung aus zwei oder mehr davon, einsetzbar.

- 20 Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ferner eine Vorrichtung zur Durchführung eines kontinuierlichen Verfahrens zur Herstellung von Propylenglykolen, umfassend wenigstens einen Reaktor zur Herstellung von Propylenoxid, wenigstens einen Reaktor zur Umsetzung des Propylenoxids mit Wasser zu Propylenglykolen, wenigstens eine Entwässerungsapparatur zur Entwässerung der wasserhaltigen Propylenglykole und wenigstens eine Trennwandkolonne mit zwei Seitenabzügen zur Abtrennung von Propylenglykol und Dipropylenglykol sowie eine damit thermisch gekoppelte Kolonne zur Abtrennung des Tripropylenglykols.

- 30 Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Reaktor aus einem isothermen Festbettreaktor zur Durchführung der Stufe (α), einem adiabatischen Fest-

bettreaktor zur Durchführung der Stufe (γ) und einer Abtrennapparatur zur Durchführung der Stufe (β) besteht.

5 Dabei werden im isothermen bzw. adiabatischen Reaktor die Umsetzungen von Propylen mit Wasserstoffperoxid in den Stufe (α) und (γ) durchgeführt. In der Abtrennapparatur wird in Stufe (β) nicht umgesetztes Wasserstoffperoxid aus Stufe (α) abgetrennt und in Stufe (γ) erneut mit Propylen umgesetzt.

10

15

20

25

30

Bezugszeichenliste der Abbildung

- | | | |
|----|-------|----------------------------------------------------------------------|
| | 1 | Gemeinsamer Teilbereich des Zulauf- und Entnahmeteils der Trennwand- |
| | | kolonne |
| 5 | 2 | Verstärkungsteil des Zulaufteils |
| | 3 | Abtriebsteil des Entnahmeteils |
| | 4 | Abtriebsteil des Zulaufteils |
| | 5 | Verstärkungsteil des Entnahmeteils |
| | 6 | Gemeinsamer Teilbereich des Zulauf- und Entnahmeteils |
| 10 | 7 | Bereich thermischer Kopplung |
| | 8 | Trennwand |
| | P | Propylen |
| | A | Bereich der Propylenoxidherstellung |
| 15 | PO(1) | Rohes Propylenoxid |
| | B | Bereich der Propylenoxidaufarbeitung |
| | PO(2) | Gereinigtes Propylenoxid |
| | G | Nebenausbeute Propylenglykole |
| | C | Bereich der Umsetzung von Propylenoxid mit Wasser |
| 20 | D | Bereich der Entwässerung der Propylenglykole |
| | Z | Zulaufstelle |
| | LS | Leichtsieder |
| | PG | Propylenglykol |
| | DPG | Dipropylenglykol |
| 25 | TPG | Tipropylenglykol |
| | HS | Hochsieder |
| | K | Kondensator |
| | V | Verdampfer |
| 30 | d | Dampf |
| | f | Flüssigkeit |

Waagrechte und diagonale oder diagonal angedeutete Linien in den Kolonnen symbolisieren Packungen mit Füllkörpern oder geordnete Packungen, die in der Kolonne vorhanden sein können.

5

10

15

20

25

30

Patentansprüche

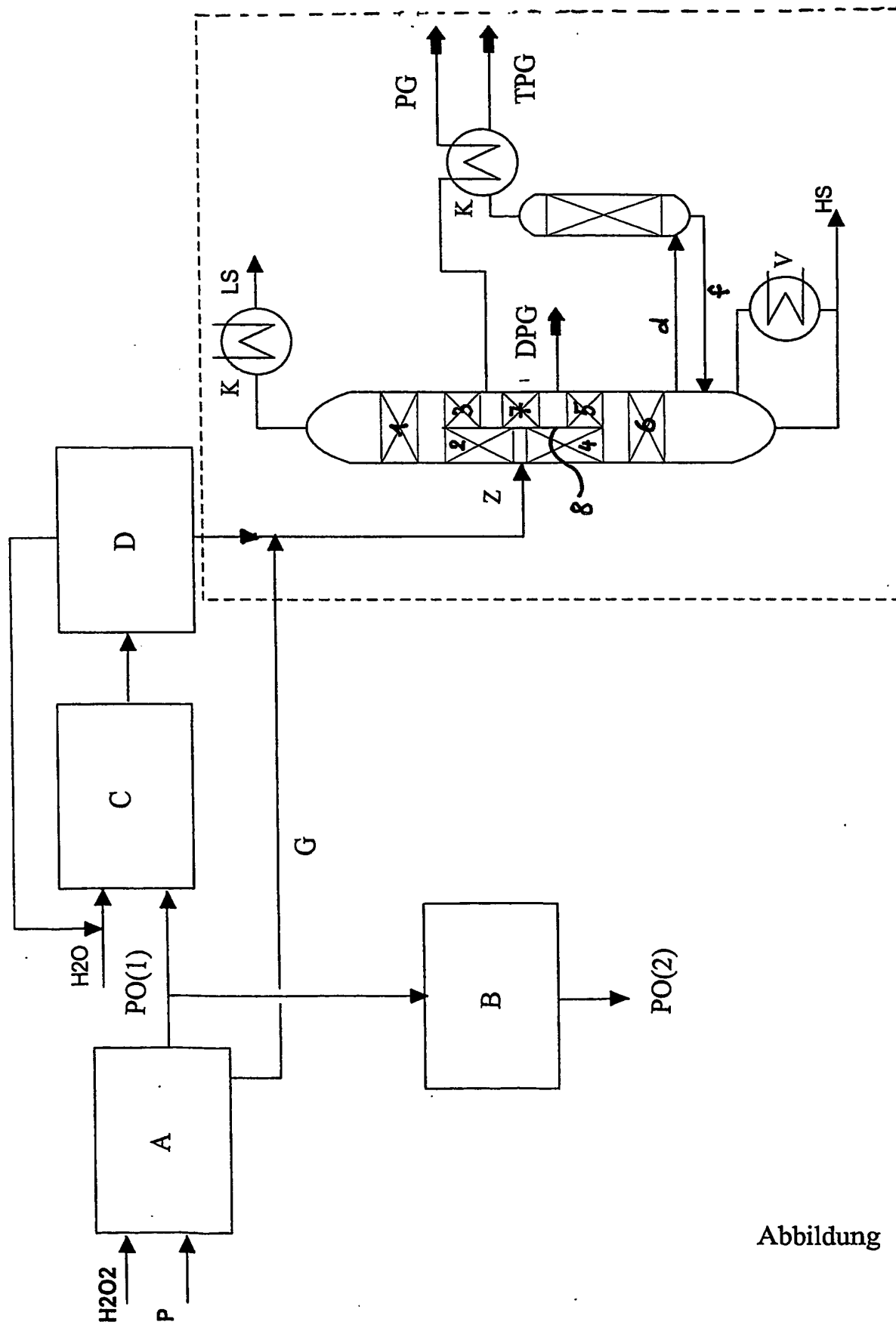
1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Propylenglykolen, dadurch gekennzeichnet, dass es die Stufen (i) bis (iii) umfasst:
- 5
- (i) Umsetzung von Propylen mit Wasserstoffperoxid zu Propylenoxid unter Erhalt von Propylenglykolen als Nebenprodukte,
 - (ii) Umsetzung des in Stufe (i) erhaltenen Propylenoxids mit Wasser zu Propylenglykolen,
 - 10 (iii) Abtrennung der in den Stufen (i) und (ii) erhaltenen Propylenglykole.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe (i) die Umsetzung von Propylen mit Wasserstoffperoxid mindestens die Stufen (α) bis (γ) umfasst:
- 15
- (α) Umsetzung von Propylen mit Wasserstoffperoxid unter Erhalt einer Mischung, umfassend Propylenoxid und nicht umgesetztes Wasserstoffperoxid,
 - 20 (β) Abtrennung des nicht umgesetzten Wasserstoffperoxids aus der aus Stufe (α) resultierenden Mischung,
 - (γ) Umsetzung des abgetrennten Wasserstoffperoxids aus Stufe (β) mit Propylen.
- 25
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe (i) als Nebenprodukt Propylenglykol durch Reduktion von 2-Hydroperoxy-1-propanol und 1-Hydroperoxy-2-propanol erhalten wird.
- 30 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe (ii) Propylenoxid mit Wasser bei einer Temperatur von 180 bis

220 °C und einem Druck von 15 bis 25 bar umgesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass
den in Stufe (ii) erhaltenen wasserhaltigen Propylenglykolen vor der Ab-
5 trennung in Stufe (iii) Wasser entzogen wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass
die Propylenglykole der Stufe (i) vor der Abtrennung in Stufe (iii) mit den
Propylenglykolen der Stufe (ii) vereinigt werden.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass
in Stufe (iii) die Abtrennung destillativ in einer Trennwandkolonne mit zwei
Seitenabzügen und einer damit thermisch gekoppelten Kolonne erfolgt, wo-
bei aus dem oberen Seitenabzug der Trennwandkolonne Propylenglykol, aus
15 dem unteren Seitenabzug Dipropylenglykol und aus der damit thermisch
gekoppelten Kolonne Tripropylenglykol erhalten wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Destillation
in der Trennwandkolonne bei einem Druck von 5 bis 500 mbar und einer
20 Temperatur von 50 bis 200°C durchgeführt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Des-
tillation in der thermisch gekoppelten Kolonne bei einem Druck von 5 bis
500 mbar und einer Temperatur von 100 bis 200°C durchgeführt wird.
- 25 10. Vorrichtung zur Durchführung eines kontinuierlichen Verfahrens zur Her-
stellung von Propylenglykolen, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrich-
tung wenigstens einen Reaktor zur Herstellung von Propylenoxid, wenig-
stens einen Reaktor zur Umsetzung des Propylenoxids mit Wasser zu Propy-
30 lenglykolen, wenigstens eine Entwässerungsapparatur zur Entwässerung der
wasserhaltigen Propylenglykole und wenigstens eine Trennwandkolonne
mit zwei Seitenabzügen zur Abtrennung von Propylenglykol und Dipropy-

lenglykol sowie eine damit thermisch gekoppelte Kolonne zur Abtrennung des Tripropylenglykols umfasst.

- 5 11. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Reaktor aus einem isothermen Festbettreaktor zur Durchführung der Stufe (α), einem adiabatischen Festbettreaktor zur Durchführung der Stufe (γ) und einer Abtrennapparatur zur Durchführung der Stufe (β) wie in Anspruch 2 definiert, besteht.



Abbildung

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/07988

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D301/12 C07C29/10 C07C31/20 B01D3/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D C07C B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 00 07965 A (BASF AG ;BASSLER PETER (DE); RESCH PETER (DE); WALCH ANDREAS (DE);) 17 February 2000 (2000-02-17) cited in the application page 14, line 19 - line 23 page 15, line 15 - line 18 page 17, line 25 - line 26 page 19, line 4 - line 10; claims 1,4,7; examples; tables	1-9
Y	EP 0 031 537 A (BAYER AG) 8 July 1981 (1981-07-08) page 1, line 1 - line 3 page 3, line 20 -page 4, line 15 page 5, line 8 -page 6, line 19 page 13, line 13 - line 18 page 14, line 13 - line 20 claim 1; example 3	1-9
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 December 2003

Date of mailing of the international search report

12/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Seelmann, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 07988

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 937 393 A (MASUDA TAKAYOSHI ET AL) 26 June 1990 (1990-06-26) column 1, line 17 - column 2, line 2 column 2, line 14 - line 50; claim 1; examples 1-9, 11-31, 34-45 ---	1-11
Y	GB 2 068 408 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 12 August 1981 (1981-08-12) page 2, line 45 - line 58; figure 1 ---	10, 11
Y	EP 0 780 147 A (BASF AG) 25 June 1997 (1997-06-25) page 1, line 25 - line 39 page 1, line 48 - line 54 page 2, line 3 - line 16 page 6, line 45 - line 52; claims; figures ---	10, 11
Y	DE 100 22 465 A (BASF AG) 15 November 2001 (2001-11-15) paragraphs '0023!', '0028!' - '0030!'; figures -----	10, 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/07988

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See supplemental sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, namely

1. Claims 1-9

method of continuous production of propylene glycol in three steps (i)-(iii): (i) reaction of propylene with H_2O_2 to form propylene oxide; (ii) reaction of the propylene oxide produced in step (i) with water to form propylene glycol; (iii) separation of the propylene glycols produced in steps (i) and (ii).

1.1 Claims 10-11

apparatus consisting of at least two reactors, a dehydrator, a membrane column and a thermally coupled distillation column.

Please note that all the inventions specified under point 1, though not necessarily linked by a common inventive concept, could be searched in full without entailing added effort that would have justified an additional search fee.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP/07988

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0007965	A	17-02-2000	DE 19835907 A1 AU 5619999 A CA 2339710 A1 CN 1322186 T WO 0007965 A1 EP 1102733 A1 JP 2002522402 T US 6479680 B1 ZA 200101003 A	17-02-2000 28-02-2000 17-02-2000 14-11-2001 17-02-2000 30-05-2001 23-07-2002 12-11-2002 06-02-2002
EP 0031537	A	08-07-1981	DE 2952755 A1 AT 3426 T BR 8008494 A DE 3063380 D1 DK 551280 A EP 0031537 A1 JP 56100774 A	02-07-1981 15-06-1983 14-07-1981 07-07-1983 30-06-1981 08-07-1981 12-08-1981
US 4937393	A	26-06-1990	JP 1917973 C JP 6045563 B JP 62116530 A JP 1957071 C JP 6088922 B JP 62126144 A JP 1957072 C JP 6088923 B JP 62126145 A CN 86107894 A ,B DE 3683264 D1 EP 0226799 A2 KR 8901883 B1	07-04-1995 15-06-1994 28-05-1987 10-08-1995 09-11-1994 08-06-1987 10-08-1995 09-11-1994 08-06-1987 10-06-1987 13-02-1992 01-07-1987 29-05-1989
GB 2068408	A	12-08-1981	FR 2474024 A1 BE 887125 A1 DE 3101703 A1 IT 1136559 B JP 56104824 A NL 8100288 A	24-07-1981 20-07-1981 26-11-1981 03-09-1986 20-08-1981 17-08-1981
EP 0780147	A	25-06-1997	DE 19547450 A1 DE 59610775 D1 EP 0780147 A2	26-06-1997 20-11-2003 25-06-1997
DE 10022465	A	15-11-2001	DE 10022465 A1 AU 6741901 A CA 2408325 A1 CN 1433392 T CZ 20023681 A3 WO 0185656 A1 EP 1282586 A1 HU 0302011 A2 US 2003181772 A1	15-11-2001 20-11-2001 07-11-2001 30-07-2003 16-04-2003 15-11-2001 12-02-2003 29-09-2003 25-09-2003

INTERNATIONALES RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP/03/07988

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D301/12 C07C29/10 C07C31/20 B01D3/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D C07C B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 00 07965 A (BASF AG ;BASSLER PETER (DE); RESCH PETER (DE); WALCH ANDREAS (DE);) 17. Februar 2000 (2000-02-17) in der Anmeldung erwähnt Seite 14, Zeile 19 - Zeile 23 Seite 15, Zeile 15 - Zeile 18 Seite 17, Zeile 25 - Zeile 26 Seite 19, Zeile 4 - Zeile 10; Ansprüche 1,4,7; Beispiele; Tabellen ---	1-9
Y	EP 0 031 537 A (BAYER AG) 8. Juli 1981 (1981-07-08) Seite 1, Zeile 1 - Zeile 3 Seite 3, Zeile 20 -Seite 4, Zeile 15 Seite 5, Zeile 8 -Seite 6, Zeile 19 Seite 13, Zeile 13 - Zeile 18 Seite 14, Zeile 13 - Zeile 20 Anspruch 1; Beispiel 3 --- -/--	1-9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

2. Dezember 2003

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

12/12/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Seelmann, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07988

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 937 393 A (MASUDA TAKAYOSHI ET AL) 26. Juni 1990 (1990-06-26) Spalte 1, Zeile 17 - Spalte 2, Zeile 2 Spalte 2, Zeile 14 - Zeile 50; Anspruch 1; Beispiele 1-9, 11-31, 34-45 ----	1-11
Y	GB 2 068 408 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 12. August 1981 (1981-08-12) Seite 2, Zeile 45 - Zeile 58; Abbildung 1 ----	10, 11
Y	EP 0 780 147 A (BASF AG) 25. Juni 1997 (1997-06-25) Seite 1, Zeile 25 - Zeile 39 Seite 1, Zeile 48 - Zeile 54 Seite 2, Zeile 3 - Zeile 16 Seite 6, Zeile 45 - Zeile 52; Ansprüche; Abbildungen ----	10, 11
Y	DE 100 22 465 A (BASF AG) 15. November 2001 (2001-11-15) Absätze '0023!, '0028! - '0030!; Abbildungen -----	10, 11

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☒ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-9

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Propylenglykol, das die Stufen (i)-(iii) umfasst: (i) Umsetzung von Propylen mit H₂O₂ zu Propylenoxid; (ii) Umsetzung des in Stufe (i) erhaltenen Propylenoxids mit Wasser zu Propylenglykol; (iii) Abtrennung der in den Stufen (i) und (ii) erhaltenen Propylenglykole.

1.1. Ansprüche: 10-11

Vorrichtung bestehend aus mindestens zwei Reaktoren, eine Entwässerungsapparatur; eine Trennwandkolonne und eine thermisch gekoppelte Destillationskolonne.

Bitte zu beachten daß für alle unter Punkt 1 aufgeführten Erfindungen, obwohl diese nicht unbedingt durch ein gemeinsames erfinderisches Konzept verbunden sind, ohne Mehraufwand der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, eine vollständige Recherche durchgeführt werden konnte.

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/07988

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0007965 A	17-02-2000	DE 19835907 A1	17-02-2000
		AU 5619999 A	28-02-2000
		CA 2339710 A1	17-02-2000
		CN 1322186 T	14-11-2001
		WO 0007965 A1	17-02-2000
		EP 1102733 A1	30-05-2001
		JP 2002522402 T	23-07-2002
		US 6479680 B1	12-11-2002
		ZA 200101003 A	06-02-2002
EP 0031537 A	08-07-1981	DE 2952755 A1	02-07-1981
		AT 3426 T	15-06-1983
		BR 8008494 A	14-07-1981
		DE 3063380 D1	07-07-1983
		DK 551280 A	30-06-1981
		EP 0031537 A1	08-07-1981
		JP 56100774 A	12-08-1981
US 4937393 A	26-06-1990	JP 1917973 C	07-04-1995
		JP 6045563 B	15-06-1994
		JP 62116530 A	28-05-1987
		JP 1957071 C	10-08-1995
		JP 6088922 B	09-11-1994
		JP 62126144 A	08-06-1987
		JP 1957072 C	10-08-1995
		JP 6088923 B	09-11-1994
		JP 62126145 A	08-06-1987
		CN 86107894 A , B	10-06-1987
		DE 3683264 D1	13-02-1992
		EP 0226799 A2	01-07-1987
		KR 8901883 B1	29-05-1989
GB 2068408 A	12-08-1981	FR 2474024 A1	24-07-1981
		BE 887125 A1	20-07-1981
		DE 3101703 A1	26-11-1981
		IT 1136559 B	03-09-1986
		JP 56104824 A	20-08-1981
		NL 8100288 A	17-08-1981
EP 0780147 A	25-06-1997	DE 19547450 A1	26-06-1997
		DE 59610775 D1	20-11-2003
		EP 0780147 A2	25-06-1997
DE 10022465 A	15-11-2001	DE 10022465 A1	15-11-2001
		AU 6741901 A	20-11-2001
		CA 2408325 A1	07-11-2001
		CN 1433392 T	30-07-2003
		CZ 20023681 A3	16-04-2003
		WO 0185656 A1	15-11-2001
		EP 1282586 A1	12-02-2003
		HU 0302011 A2	29-09-2003
		US 2003181772 A1	25-09-2003